



(19) RU (11) 2 075 800 (13) С1  
(51) МПК<sup>6</sup> Н 01 М 10/34//Н 01 М 4/86

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

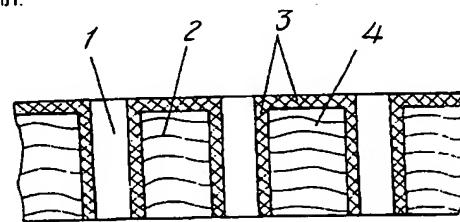
(21), (22) Заявка: 95111962/07, 25.07.1995  
(46) Дата публикации: 20.03.1997  
(56) Ссылки: 1. Варыпаев В.Н. и др. Химические источники тока. - М.: Высшая школа, 1990, с. 238. 2. Шалдаев В.С. и др. Комбинированная защита цинка в щелочных источниках тока. Защита металлов. 1992, т. 28, № 3, с. 516 - 519. 3. Патент США N 4925747, кл. Н 01 М 10/34, 1990. 4. Патент США N 4957827, кл. Н 01 М 10/24, 1990. 5. Патент США N 4929520, кл. Н 01 М 2/18, 1990.

(71) Заявитель:  
Акционерное общество открытого типа  
"Сапфир"  
(72) Изобретатель: Свердлин И.А.,  
Федоров А.А., Борисенко В.В., Гиндин  
Д.А., Вайлов А.М., Архипкин А.Н., Филиновский  
В.Ю., Белокопытов В.П.  
(73) Патентообладатель:  
Акционерное общество открытого типа  
"Сапфир"

(54) ГЕРМЕТИЧНЫЙ ЩЕЛОЧНОЙ ХИМИЧЕСКИЙ ИСТОЧНИК ТОКА

(57) Реферат:  
Использование: электротехническая промышленность. Сущность изобретения: устройство содержит корпус с крышкой и уплотнительной прокладкой, разнополярные электроды, разделенные сепаратором, и щелочной электролит. На дне корпуса в электрическом контакте с ним размещен вспомогательный электрод, имеющий пористость 62 - 85%, поры которого взаимопрекращаются и имеют следующие размеры: крупные поры - 20 - 500 мкм с гидрофобной поверхностью и мелкие поры - 1 - 20 мкм с соотношением объемов крупных и мелких пор 1,0 - 10,0. Между вспомогательным электродом и основными электродами размещен гидрофобный слой,

который может быть выполнен из поливинилтритида силикана толщиной 0,1 - 0,5 мкм и может быть нанесен на поверхность вспомогательного электрода. Длительность работы повышается на 15 - 20%. З.п.ф.лы, 2 ил.



R U ? 0 7 5 8 0 0 C 1

R U 2 0 7 5 8 0 0 C 1



(19) RU (11) 2 075 800 (13) C1  
(51) Int. Cl. 6 H 01 M 10/34//H 01 M 4/86

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 95111962/07, 25.07.1995

(46) Date of publication: 20.03.1997

(71) Applicant:  
Aktionernoje obshchestvo otkrytogo tipa "Sapfir"

(72) Inventor: Sverdin I.A.,  
Fedorov A.A., Borisenko V.V., Gindin  
D.A., Vajlov A.M., Arkhipkin A.N., Filinovskij  
V.Ju., Belokopytov V.P.

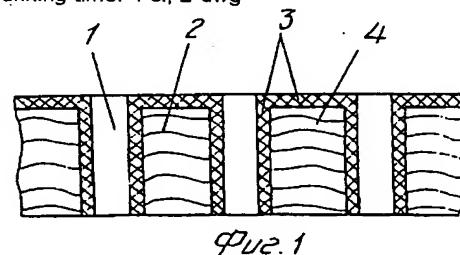
(73) Proprietor:  
Aktionernoje obshchestvo otkrytogo tipa "Sapfir"

(54) SEALED ALKALINE CHEMICAL SOURCE OF ELECTRIC ENERGY

(57) Abstract:

FIELD: electric power industry.  
SUBSTANCE: the device has a container with a cover and sealing gasket, electrodes of opposite polarity divided by a separator, and alkaline electrolyte. An auxiliary electrode, having a porosity of 62 to 85% is placed on the container bottom in an electrical contact with it, the pores of the auxiliary electrode intersect and have the following dimensions: large pores - 20 to 500  $\mu\text{m}$  with a hydrophobic surface, and small pores - 1 to 20  $\mu\text{m}$ , the relation between the volumes of large and small pores being within 1.0 to 10.0. A hydrophobic layer is positioned between the auxiliary electrode and main electrodes, it may be made of

polyvinyltrimethylsilane, 0.1 to 0.5  $\mu\text{m}$  thick, and may be applied onto the surface of the auxiliary electrode. The running time increases by 15 to 20%. EFFECT: enhanced running time. 4 cl, 2 dwg



RU 2 075 800 C1

RU 2 075 800 C1

Изобретение относится к области электротехники и может быть использовано при производстве первичных и перезаряжаемых щелочных герметичных химических источников тока.

Известен химический источник тока, содержащий корпус, крышку, уплотнительную прокладку, катод, анод из амальгамированного цинкового порошка, сепаратор, щелочной электролит. Амальгамирование цинкового порошка производится с целью снижения скорости выделения водорода на цинке при хранении и работе источника тока [1].

К недостаткам его конструкции следует отнести наличие токсичной ртути в цинковом порошке.

Известны химические источники тока, в которых снижение скорости выделения водорода на цинковом порошке осуществляется введением в состав анода свинца, кадмия и других металлов, а также введением в электролит ингибиторов коррозии цинка, замедляющих скорость выделения водорода [2].

К недостаткам этих способов следует отнести их малую эффективность и непродолжительный срок службы добавок, что затрудняет использование источников тока в режиме перезарядки.

Наиболее близким к заявляемому является первичный или перезаряжаемый герметичный химический источник тока с катодом из диоксида марганца и цинковым анодом, содержащий вспомогательный электродный материал из пористого субстрата и катализатора для поглощения водорода в присутствии щелочного электролита [3].

Вспомогательный электродный материал и катод находятся в тесном физическом контакте друг с другом так, что реальное электрическое сопротивление между ними отсутствует. В таком источнике выделяющийся водород поглощается вспомогательным электродным материалом в присутствии щелочного электролита, который его частично смачивает. В качестве основы вспомогательного электрода используются углерод, графит и металл, а в качестве катализатора углерод и каталитически активные металлы, соли свинца, никеля, титана, лантана, хрома, тантала и сплавы, содержащие эти металлы, а также благородные металлы платина, палладий, рутений, родий, иридий, осмий и серебро. Могут также использоваться сплавы никеля с лантаном или титаном. Материал вспомогательного электрода смешивается с диоксидом марганца или представляет из себя самостоятельный электрод, находящийся в контакте с катодом [3].

Катализатор может быть включен в металлический экран, расположенный снаружи сепаратора со стороны катода [4] а также может располагаться между секциями катода и иметь вид тканевой прокладки с никелевыми волокнами [5].

К недостаткам такой конструкции следует отнести пониженный ресурс работы изделия. Снижение ресурса работы источника тока связано с тем, что степень поглощения выделяющегося на цинке водорода катализатором не превышает 20 - 25% а "дожигания" водорода на пористом субстрате

практически не происходит, так как в этой конструкции затруднены встречные транспортные потоки водорода и ионов гидроксила вследствие гидрофильности поверхности катализатора - вспомогательного электродного материала. В результате водород будет накапливаться в источнике и разрушать электроды, а электролит будет обедняться по воде. Кроме того, тесный физический контакт вспомогательного электродного материала с катодом в значительной мере снижает активную поверхность катализатора.

Задачей изобретения является разработка конструкции щелочного герметичного химического источника тока, позволяющей повысить продолжительность его работы в аппаратуре на 15 20%.

Указанный технический результат достигается тем, что в герметичном щелочном химическом источнике тока, содержащем корпус, крышку, уплотнительную прокладку, анод, катод, электролит, сепаратор, вспомогательный электрод из пористого материала, расположенный на дне корпуса, между вспомогательным электродом и основными электродами источника тока размещен гидрофобный слой, противоположная поверхность вспомогательного электрода находится в электрическом контакте с корпусом, пористость вспомогательного электрода составляет 62 85% а его структура представляет собой взаимопрересекающиеся "крупные" и "мелкие" поры, причем размер "крупных" пор составляет 20 500 мкм, а "мелких" 1 20 мкм и поверхность "крупных" пор гидрофобна.

Соотношение объемов "крупных" и "мелких" пор составляет 1,0 10,0. Гидрофобный слой может наноситься на поверхность вспомогательного электрода и выполнять, например, из поливинилтриметилсилана. В этом случае происходит "дожигание" водорода, находящегося в источнике тока, даже при давлении ниже 20 ати, а степень снижения уровня давления достигает 80%. Разложившаяся в источнике тока на водород и кислород вода вновь регенерируется, поддерживая в нем заданную концентрацию электролита.

На фиг. 1 схематически изображен поперечный разрез вспомогательного электрода.

Он состоит из пористого материала, например никеля Ренея с никелевым порошком, спеченным с порообразующим веществом (поз.4), с "крупными" (поз. 1) и "мелкими" (поз.2) порами. Внутренняя поверхность "крупных" пор и одна из сторон плоской поверхности покрыты гидрофобным слоем (поз.3).

На фиг. 2 представлен характер изменения тока от потенциала (прототип - кр.1, предлагаемая схема кр.2).

Механизм работы предлагаемого вспомогательного электрода следующий. "Мелкие" поры (фиг.1, поз.2) заполнены электролитом, так как поверхность их остается гидрофильной. Через "крупные" поры (фиг.1, поз.1) движется выделившийся в источнике тока водород. Так как поверхность, обращенная к основным электродам, и "крупных" пор гидрофобизирована (рис.1.

поз.3), то на ней присутствует тонкая (0,1 0,2 мкм) пленка электролита, подпитываемая электролитом из "мелких" пор. Водород диффундирует к поверхности "крупных" пор. Таким образом, осуществляется транспортный поток водорода к ионам гидроксила. Процесс "дожигания" водорода описывается уравнением:



и постадийно:

$H_2$ (газ)  $\rightarrow$   $H_2$  (растворенный в электролите)  $\rightarrow$  диффузия к поверхности вспомогательного электрода  $\rightarrow$  диссоциативная адсорбция водорода на поверхности электрода  $(H_2 + 2Me \rightarrow 2MeH) \rightarrow$  ионизация атомарного водорода  $(2Me - 2e^- \rightarrow 2Me^+ + 2H^+) \rightarrow$  далее по уравнению (1).

Одновременно на катоде, например, из диоксида марганца идет процесс:



Таким образом, идет восстановление  $Mn^{4+}$  до  $Mn^{3+}$ .

Суммарная реакция:



Естественно, что скорость процесса "дожигания" водорода тем выше, чем большее величина диффузионного потока водорода к поверхности электрода, так как по первому закону Фика:

$$Q_{H_2} = \frac{D \times c_{H_2}}{\Delta}, \text{ где}$$

где  $Q_{H_2}$  поток,  $D$  коэффициент диффузии,  $c_{H_2}$  концентрация,  $\Delta$  - толщина пленки электролита.

Увеличению  $Q_{H_2}$  способствует повышение давления водорода:  $c_{H_2} = \epsilon c_{H_2}$  и уменьшение толщины пленки электролита.

При предложенной конструкции химического источника тока со вспомогательным электродом и отмеченными выше особенностями величина диффузионного потока водорода и его "дожигание" на несколько порядков превышают  $Q$  диффузии при использовании

давлений водорода вплоть до 300 400 ати (испытания на стенде) или при вращении дискового электрода вплоть до 20000 об/мин.

Испытания химических источников тока, собранных по схеме со вспомогательным электродным материалом [3] и по предлагаемой схеме, показали, что при их разряде (заряде) давление внутри источника тока в первом случае поддерживается на уровне 60 65 ати, а во втором в пределах абсолютной чувствительности метода, составляющей 10 ати.

Продолжительность разряда на нагрузку 15 Ом с 1,52 до 1,0 В в первом случае составила 9 час, а во втором около 11 часов.

Описанный выше механизм работы вспомогательного электрода в предложенной конструкции химического источника тока и полученные результаты испытаний изделий подтверждаются электрохимическими исследованиями. Как видно на фиг. 2, в кислородной области потенциалов в случае вспомогательного электрода по схеме [3] водород не "горит", а во втором случае (по предлагаемой схеме) полностью сгорает (регенерирует в воду).

#### Формула изобретения:

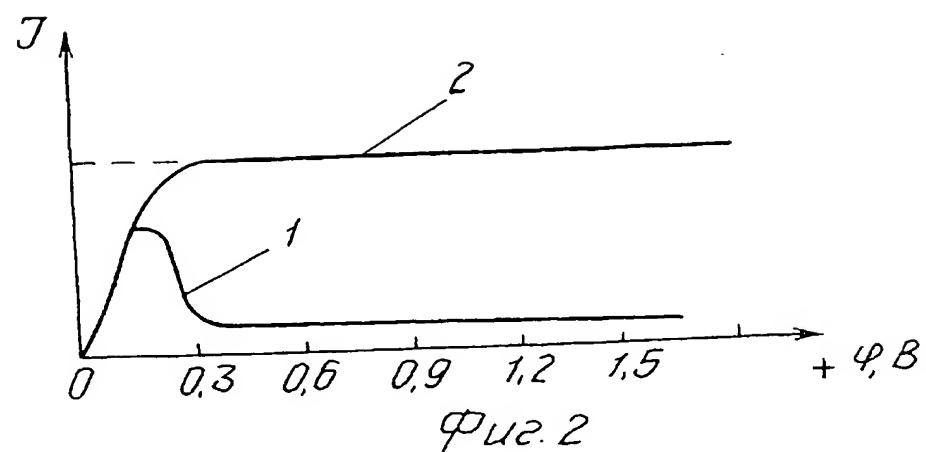
- Герметичный щелочной химический источник тока, содержащий корпус, крышку, уплотнительную прокладку, анод, катод, электролит, сепаратор, вспомогательный электрод из пористого материала, расположенный на дне корпуса, отличающийся тем, что между вспомогательным электродом и основными электродами источника тока размещен гидрофобный слой, противоположная поверхность вспомогательного электрода находится в электрическом контакте с корпусом, пористость вспомогательного электрода составляет 62 85% а его структура представляет собой взаимопрересекающиеся крупные и мелкие поры, причем размер крупных пор составляет 20 500 мкм, а мелких 1 20 мкм и поверхность крупных пор гидрофобна.
- Источник тока по п. 1, отличающийся тем, что гидрофобный слой выполнен из поливинилтриметилсилана толщиной 0,1 0,5 мкм.
- Источник тока по п. 1, отличающийся тем, что гидрофобный слой нанесен на поверхность вспомогательного электрода.
- Источник тока по п. 1, отличающийся тем, что соотношение объемов крупных и мелких пор составляет 1,0 10,0.

50

55

60

4



R U 2 0 7 5 8 0 0 C 1

R U 2 0 7 5 8 0 0 C 1